Ueber einige aromatische Thionylamine und über die Einwirkung von Thionylchlorid auf Säureamide.

Inaugural-Dissertation,

der

hohen philosophischen Facultät der Universität Rostock

zur

Erlangung der Doctorwürde

vorgelegt

von

Hermann Siebert

aus Bernburg.

Rostock.

Carl Boldt'sche Hof-Buchdruckerei.

1893.

Referent: Professor Dr. **Michaelis.**

Seinem Onkel

Herrn Friedrich Hagemann,

Herzogl. Anhalt. Kreisdirector, Ritter pp.,

in Dankbarkeit

gewidmet

vom

Verfasser.

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41553619_0233

Einleitung.

Bei Versuchen, die A. Michaelis[1] 1889 anstellte, um Phenylhydrazone zu gewinnen, welche statt des Aldehyd- oder Keton-Restes kohlenstofffreie Radicale enthielten, zeigte es sich, dass vorzüglich das Thionyl die Fähigkeit besitzt, an Stelle der zwei Wasserstoffatome der Amidgruppe in das Molekül des Phenylhydrazins einzutreten.

Thionylchlorid, das geeignetste Reagens, wenn es sich darum handelt, in einen Körper die Thionylgruppe einzuführen, wirkt auf Phenylhydrazin so heftig ein, dass man stark mit Aether verdünnen muss; das neben salzsaurem Phenylhydrazin entstehende Thionylphenylhydrazon, $C_6H_5NH.N:SO$, ist ein wohl charakterisirter, sehr beständiger Körper. Der Process der Bildung verläuft in folgender Weise:

$$2C_6H_5NH.NH_2 + SOCl_2 = C_6H_5NH.NSO + 2C_6H_5NHNH_2.HCl.$$

Da sich analoge Körper durch Einwirkung von $SOCl_2$ auf andere primäre und ebenso secundäre unsymmetrische Hydrazine erhalten liessen, so lag der Gedanke nahe, dass auch einfache Amine in ähnlicher Weise mit $SOCl_2$ reagiren würden. In der That zeigten Michaelis und Herz[2] im Jahre 1890, dass sich durch Einwirkung von Thionylchlorid auf Anilin in glatter Reaction Thionylanilin, C_6H_5NSO, der Repräsentant einer neuen Reihe schwefelhaltiger Verbindungen, bildet.

---

[1] Berl. Ber. XXII, 2228 ff.

[2] Berl. Ber. XXIII, 3480 ff.

Michaelis und Herz verfuhren dabei so, dass sie die Base (1 Mol.) in Benzol lösten, Thionylchlorid (1 Mol.) zusetzten und, nachdem die freiwillige Reaction vorüber war, am Rückflusskühler erwärmten, wobei fortwährend Salzsäure in grossen Mengen entwich. Das anfangs ausgeschiedene salzsaure Salz der Base löste sich bald wieder, worauf filtrirt und schliesslich das Lösungsmittel von der neuen Verbindung abdestillirt wurde. Letztere liess sich durch zweimalige Destillation leicht reinigen.

In der Kälte verläuft die Reaction in der Weise, dass ein Drittel des Thionylchlorids sämmtliches vorhandene Anilin verbraucht, wovon $^1/_3$ zur Bildung des Thionylanilins, die andern $^2/_3$ aber zur Bindung der frei werdenden Salzsäure Verwendung finden. Die Umsetzung findet somit nach folgender Gleichung statt:

$$3\,C_6H_5NH_2 + SOCl_2 = C_6H_5NSO + 2\,C_6H_5NH_2.HCl.$$

Erwärmt man darauf, so kommen auch die noch vorhandenen $^2/_3$ des Thionylchlorids zur Action, indem sie sich mit dem gebildeten salzsauren Salz zu Thionylanilin und Salzsäure umsetzen, was in folgender Gleichung seinen Ausdruck findet:

$$C_6H_5NH_2.HCl + SOCl_2 = C_6H_5NSO + 3\,HCl.$$

Mit dieser Aufklärung des Processes war nun die Möglichkeit und zugleich das Vortheilhafte der directen Verwendung vom salzsauren Salz dargethan.

Es verdient Erwähnung, dass bereits vor A. Michaelis zweimal die Reaction von Thionylchlorid auf Anilin versucht worden ist, ohne dass die betreffenden Forscher zu den richtigen Resultaten gelangten.

H. Schiff[1], der das Thionylchlorid (1857) eben entdeckt hatte, liess dasselbe — neben anderen Reactionen, die er damit ausführte — auch auf Anilin einwirken, jedoch liess er die erhaltenen Producte ununtersucht.

[1] Ann. Chem. Pharm. **102**, 111.

Später (1878) wiederholte C. Böttinger[1] den Versuch. Er brachte beide Körper sowohl in aetherischer wie auch in Benzol-Lösung zusammen, constatirte die Ausscheidung von salzsaurem Anilin und erhielt auch aus dem Filtrat nach Abdestilliren des Benzols ein dunkles Oel, durch dessen Geruch er sich verleiten liess die Gegenwart von Chlorschwefel anzunehmen. Die mit Wasser eintretende Zersetzung, welche grosse Mengen von schwefliger Säure lieferte und somit zur Genüge erweist, dass er Thionylanilin, wenn auch in unreinem Zustande, unter den Händen hatte, deutete er dahin, dass der nach seiner Ansicht vorhandene Chlorschwefel sich damit zu schwefliger Säure und Salzsäure umsetze.

Bezüglich der allgemeinen Eigenschaften dieser neuen Reihe organischer Schwefelverbindungen hebe ich Folgendes hervor. Die Thionylamine sind zunächst dadurch charakterisirt, dass sie sich mit Wasser und somit auch an feuchter Luft mehr oder weniger leicht in schweflige Säure und die Base, resp. in das schwefligsaure Salz derselben, umsetzen. Die gleiche Reaction findet unter Einwirkung von verdünnten Säuren statt, nur dass sich dann natürlich die Säuren mit dem Amin zum Salz vereinigen, während schweflige Säure frei wird. Noch viel leichter spalten Alkalien das Molekül der Thionylamine unter Bildung von freiem Amin und schwefligsaurem Alkali. Zugleich sind diese Umsetzungen ein gewichtiger Beweis dafür, dass in der That die Thionylgruppe als solche in das Molekül des Amins, und zwar als Ersatz für die zwei Wasserstoffatome des Amids, eingetreten ist.

Eine interessante Reaction, die mit Thionylanilin ausgeführt wurde, aber wohl als allgemein gelten darf, sei hier kurz angegeben; sie zeigt, dass in der Kälte der Bildungsprocess des Thionylanilins umgekehrt verläuft. Leitet man trocknen Chlorwasserstoff in Thionylanilin,

[1] Berl. Ber. XI, 1407.

welches sich in einer Kältemischung befindet, so bildet sich unter Aufnahme von HCl ein leicht zersetzliches Additionsproduct $C_6H_5NSO.2HCl$, das allmählich in Thionylchlorid und salzsaures Anilin sich umsetzt.

Auch die Zersetzung, welche Thionylanilin in aetherischer Lösung durch Brom erleidet und welche zu bromwasserstoffsaurem Tribromanilin und zu dem bis dahin unbekannten Thionylbromid führte, mag hier erwähnt werden; sie findet nach folgender Gleichung statt:

$$C_6H_5NSO + 6\,Br = C_6H_2Br_3NH_2.HBr + SOBr_2.$$

Nicht minder interessant und dabei vielleicht aussichtsvoll für die Farbentechnik ist das Verhalten der aromatischen Thionylamine, wenn sie mit Aminen, wie Anilin, Mono- und Dimethylanilin oder Diphenylamin, unter Beigabe von Condensationsmitteln erwärmt oder ohne solche im zugeschmolzenen Rohr auf etwa 200° erhitzt werden. Dabei bilden sich rothe und blaue schwefelhaltige Farbstoffe, deren Constitution jedoch zur Zeit noch nicht bekannt ist.

Anders wirkt Thionylanilin auf Anilin, wenn etwas Wasser zugegen ist; es reagiren dann gleiche Moleküle auf einander und es scheidet sich unter Erwärmung und Aufnahme von 1 Mol. Wasser ein weisser Körper aus, der als die Doppelverbindung $2\,C_6H_5NH_2.SO_2$ erkannt wurde.

Durch Zusatz von Benzaldehyd zu einem in Alkohol gelösten Gemisch gleicher Moleküle von Thionylanilin und Anilin erhält man unter Warmwerden der Flüssigkeit eine feste weisse Substanz von der Zusammensetzung $2C_6H_5NH_2, C_6H_5CHO, SO_2$. Die letztere, von Michaelis als schwefligsaures Benzanilin bezeichnet, war schon von H. Schiff[1] durch Einwirkung von Benzaldehyd auf schwefligsaures Anilin erhalten, aber dafür die unrichtige

[1] Ann. Chem. Pharm. **140**,130; **210**,128;

Formel $2C_6H_5NH_2, SO_2, 2C_6H_5CHO$ von ihm aufgestellt worden. Die Verbindung entsteht nach der Gleichung:

$$C_6H_5NSO + C_6H_5NH_2 + C_6H_5CHO + H_2O = 2C_6H_5NH_2, C_6H_5CHO, SO_2.$$

Das aufgenommene Molekül Wasser entstammt dem Lösungsmittel, dem wasserhaltigen Alkohol.

In etwas anderer Weise verläuft der Process, wenn man ein Verdünnungsmittel gänzlich vermeidet oder doch ein wasserfreies anwendet. Die Bildung von schwefligsaurem Benzanilin findet auch hier statt, da das erforderliche Wasser durch das Zusammentreten von 1 Mol. Anilin und 1 Mol. Benzaldehyd zu Benzylidenanilin geliefert wird; dabei bleibt die Hälfte des angewendeten Thionylanilins unzersetzt. Drücken wir den Process durch eine Gleichung aus, so ergiebt sich das Folgende:

$$2C_6H_5NSO + 2C_6H_5NH_2 + 2C_6H_5CHO = 2C_6H_5NH_2, C_6H_5CHO, SO_2 + C_6H_5N{:}CHC_6H_5 + C_6H_5NSO.$$

Da die Constitution des schwefligsauren Benzanilins noch nicht mit Sicherheit festgestellt ist, so will ich hier nicht weiter darauf eingehen, wohl aber hielt ich es für zweckmässig, die Condensationsprocesse zu besprechen, weil dieselben für die Thionylamine besonders charakteristisch sind.

Eine weitere schöne Reaction zeigen die Thionylamine den Hydrazinen gegenüber. Die dabei entstehenden Hydrazone haben so günstige Eigenschaften, welche ihre Reindarstellung ermöglichen, dass die erwähnte Methode sich mit Vortheil zur Isolirung und Reinigung der Hydrazine verwenden lassen wird. So setzt sich Thionylanilin mit Phenylhydrazin, in alkoholischer Lösung zusammengebracht, in der Weise um, dass der Thionylrest für die zwei Wasserstoffatome der Amidgruppe im Hydrazin eintritt, während Anilin zurückgebildet wird. Nachstehende Gleichung macht den Vorgang noch deutlicher:

$$C_6H_5NSO + C_6H_5NHNH_2 = C_6H_5NH_2 + C_6H_5NHNSO.$$

Das als fester gelber Körper sich ausscheidende Thionylphenylhydrazon ist schon eingangs vorliegender Schrift erwähnt worden, als durch Einwirkung von Thionylchlorid oder schwefliger Säure auf Phenylhydrazin unter gewissen Bedingungen entstehend. Uebrigens ist es nicht einmal nothwendig, das freie Hydrazin in alkoholischer Lösung anzuwenden, man bekommt das Hydrazon eben so leicht in fester krystallinischer Form abgeschieden, wenn man das essigsaure Salz, oder statt dessen das salzsaure Salz unter Zusatz von essigsaurem Natron, in wässriger Lösung mit Thionylanilin schüttelt.

Bei weiteren Untersuchungen[1] zeigte es sich, dass besonders die aromatischen Amine eine grosse Reactionsfähigkeit dem Thionylchlorid gegenüber besitzen, dass beispielsweise die substituirten Aniline, auch wenn die Substituenten sauren Charakter besassen, wie Cl- und Br-Atome oder die Nitrogruppe, leicht die entsprechenden Thionylverbindungen lieferten. Ein Substituent von neutralen Eigenschaften, z. B. ein Kohlenwasserstoffradical, übt sogar einen derartigen Einfluss aus, dass das entsprechende Thionylamin eine grössere Beständigkeit besitzt als das Thionylanilin selbst, wie sich aus dem Verhalten der Thionylxylidine und des Thionylmesidins ergiebt. Ferner wurde die Erfahrung gemacht, dass zur Darstellung der aliphatischen Thionylamine das salzsaure Salz nicht verwendet werden kann, da Thionylchlorid nicht darauf reagirt. Man ist daher auf die Benutzung der freien Base angewiesen, welche in der dreifachen molekularen Menge sich mit Thionylchlorid unter Bildung von 1 Mol. Thionylamin und 2 Molekülen salzsauren Salzes umsetzt.

Von aliphatischen Aminen, deren Thionylverbindungen dargestellt worden sind, seien hier Aethyl-, Propyl- und Butylamin genannt. Besonders aber ist Belegmaterial für

[1] Berl. Ber. XXIV, 745 ff.

die Allgemeinheit der Reaction in der aromatischen Reihe erbracht worden. Das Benzidin, die Phenylendiamine, die Naphtylamine, deren Brom- und Nitro-Substitutionsproducte, ferner die Amidoazobenzole — sie alle lieferten in glatter Weise die Thionylverbindungen und zwar die Diamine solche, in denen beide Amidgruppen an der Reaction sich betheiligt hatten. Als interessantes Factum ist dabei noch zu erwähnen, dass die o-Diamine, wahrscheinlich unter intermediärer Bildung ihrer Thionylverbindungen, die sogenannten Piazthiole[1] liefern, wie folgendes Beispiel zeigt:

$$C_6H_4 < \begin{matrix} NH_2 \\ NH_2 \end{matrix} + 2\,SOCl_2 = C_6H_4 < \begin{matrix} N \\ N \end{matrix} \quad S + 2\,HCl + SO_2.$$

Auch bei Versuchen mit Amidophenolen resultirte keine Thionylverbindung. Man muss daher wohl annehmen, dass in diesen Körpern wie auch in der später zu besprechenden Amidobenzoesäure gewissermassen eine innere Salzbildung durch gegenseitige Bindung der Amid- und der Hydroxylgruppe statt hat, wodurch natürlich auch eine geringere Reactionsfähigkeit der Amidgruppe bedingt ist. Die Aether der Amidophenole dagegen, bei denen diese Verhältnisse ausgeschlossen sind, vermögen Thionylverbindungen zu bilden.

Nachdem durch die bisherigen Arbeiten in grossen Zügen der Umfang des Gebietes festgestellt war, auf dem sich die Thionylaminreaction als wirksam erweist, handelte es sich nun darum, die Grenzen dieses Feldes schärfer zu ziehen und auch sonst weitere Erfahrungen zu sammeln. Daher veranlasste mich Herr Professor Michaelis, die Einwirkung von Thionylchlorid auf einige Amine und aminartige Verbindungen, wie substituirte Toluidine, m-Amidobenzoesäure und deren Ester, Säureamide und Guanidin zu untersuchen, worüber ich im Folgenden berichte.

[1] A. Buntrock, Inaug.-Diss., Rostock 1892.

I.

Ueber einige aromatische Thionylamine.

Thionylchlorid und m-Toluidin.

10g (1 Mol.) m-Toluidin, welches aus der Fabrik von Friedrich Witte in Rostock bezogen war, wurden mit 30g Benzol, das sich leicht damit mischte, und darauf mit 10g (1 Mol.) Thionylchlorid versetzt. Unter starker Erwärmung schied sich dabei eine grosse Menge des salzsauren Salzes ab, so dass ein dicker Brei entstand, der sich jedoch beim Erhitzen unter Abgabe beträchtlicher Quantitäten von Salzsäure nach und nach zu einer gelbbraunen Flüssigkeit löste. Nach $1^1/_2$ Stunden war die Reaction beendigt. Es wurde darauf in einem Fractionskolben das Benzol auf dem Wasserbade abdestillirt, und dann die rückständige dunkel gefärbte Flüssigkeit höher erhitzt, wobei die Temperatur im Gefässe schnell stieg und bei 220^0 eine gelbe, dünne, an der Luft sich trübende Flüssigkeit überging. Nach nochmaliger Destillation war das Product rein und wurde dann durch die Analyse als Thionyl-m-Toluidin erkannt.

0,3290g Subst. gaben 0,5055 Bariumsulfat.

	Berechnet:	Gefunden:
S	20,92 %	21,10 %.

Das Thionyl-m-Toluidin, $C_6H_4 <^{CH_3\ 1}_{NSO\ 3}$, ist ein dünnflüssiges gelbes Liquidum von aromatischem und zugleich etwas stechendem Geruch, ähnlich dem des Thionyl-

anilins. Es mischt sich mit Aether, Benzol, Ligroin, Petrolaether und ist gegen Wasser ziemlich beständig, bei Weitem mehr als die Paraverbindung, so dass es sich sogar mit Wasserdampf theilweise destilliren lässt. An feuchter Luft entsteht daraus das schwefligsaure Salz und die freie Base, da ersteres wenig beständig ist.

Thionylchlorid und m-Brom-p-toluidin.

Das m-Brom-p-toluidin ist zuerst von Wroblewsky[1] dargestellt worden; es bildet eine farblose, bei 240° siedende Flüssigkeit, die beim Stehen an der Luft dunkel wird. Ich hatte mir dasselbe nach Wroblewsky's Methode durch Bromiren von p-Acettoluid, darauffolgendes Verseifen des entstandenen Acetbromtoluidins und schliessliche Destillation mit Wasserdämpfen hergestellt. Hinterher wurde das Präparat mittelst Kaliumhydrat getrocknet.

12 g davon wurden mit 80 g Benzol gemischt und mit 9 g Thionylchlorid versetzt, welche Mengen gleichen Molekülen entsprechen. Schon beim Vermischen fand eine freiwillige Reaction statt, durch Erwärmung und Ausscheidung von salzsaurem Bromtoluidin erkennbar, die dann bei Wärmezufuhr unter Lösung des Salzes und Entwicklung von Salzsäure ihren Fortgang nahm. Nach etwa 6 Stunden war die Entwicklung zu Ende, worauf ich filtrirte und die erhaltene dunkle Lösung im Fractionskolben auf dem Wasserbad erhitzte, um die Hauptmenge des Benzols zu entfernen. Die dickliche rückständige Flüssigkeit wurde dann, da ein Versuch im Kleinen ergeben hatte, dass der darin enthaltene Körper sich nicht unzersetzt destilliren liess, zum Auskrystallisiren in einen Exsiccator gebracht, der neben Chlorcalcium zur Aufnahme des Benzols auch etwas Paraffin enthielt. Am folgenden Tage hatte sich neben etwas Schmiere eine grössere Menge recht

[1] Ann. Chem. Pharm. **168**, 153.

dunkel aussehender Tafeln ausgeschieden, die zur Reinigung aus Petroleumaether umkrystallisirt wurden.

Es resultirten auf diese Weise kleine gelbbraune Krystalle von schwach aromatischem, eigenthümlichem, nicht aber stechendem Geruch, die in Benzol, Aether, auch in Petrolaether und Ligroin leicht sich lösten und bei 47° schmolzen. Beim längeren Stehen im Gefäss sublimirten sie theilweise. Wasser gegenüber verhielten sie sich ziemlich beständig, zersetzten sich aber schliesslich doch unter Abgabe von schwefliger Säure und Ausscheidung der freien Base. Von Alkalien dagegen wurden sie sofort unter Abscheidung der Base und Bildung von schwefligsaurem Alkali zersetzt. Dass in der That Thionyl-m-brom-toluidin. $C_6H_3\begin{cases}CH_3\ 1\\ Br\ 3,\\ NSO\ 4\end{cases}$ vorlag, zeigt neben diesen Reactionen die ausgeführte Schwefelbestimmung, welche folgende Resultate lieferte:

0,3872 g Subst. gaben 0,4055 g Bariumsulfat.

	Berechnet:	Gefunden:
S	13,79 %	13,73 %.

Thionylchlorid und m-Brom-o-toluidin.

Das m-Brom-o-toluidin, das in schönen grossen Octaedern oder in Rhomboedern krystallisirt, bei 57° schmilzt und bei 240° siedet, ist, wie die vorhin beschriebene isomere Verbindung, nach analogem Verfahren aus o-Acettoluid von Wroblewsky[1] zuerst dargestellt worden, welche Methode ich ebenfalls benutzte. Durch Erhitzen über den Schmelzpunkt liess sich das Präparat von dem beigemengten Wasser mechanisch leicht trennen.

Unter Anwendung gleicher Quantitäten und desselben Verfahrens wie beim vorigen Versuche erhielt ich grosse gelbbraune Rhomboeder und dicke centimeterlange Prismen,

[1] Ann. Chem. Pharm. **168**, 162.

die, in Ligroin gelöst, sich daraus in kleineren, aber viel helleren Krystallen ausschieden.

Die neue Verbindung besitzt eine dunkelgelbe Farbe, einen eigenthümlichen, dem der vorhin besprochenen isomeren Verbindung ähnlichen Geruch, schmilzt bei 50°, löst sich leicht in Aether, Ligroin, Petrolaether und Benzol und sublimirt beim Aufbewahren im Gefäss in langen Nadeln, die sich theilweise büschelförmig vereinigen. Von Wasser, auch heissem, wird sie nicht gerade sehr leicht, wohl aber von Alkalien zersetzt; in beiden Fällen bildet sich die freie Base. Letztere Reactionen wie auch die Analyse beweisen zur Genüge, dass wir es hier mit einem Thionylbromtoluidin zu thun haben, welches dem Ausgangspräparate zufolge nur das Thionyl-m-brom-o-toluidin,

C_6H_3 (CH_3 1, Br 5, NSO 2) sein kann.

0,2745 g Subst. gaben 0,2725 g Bariumsulfat.

	Berechnet:	Gefunden:
S	13,79%	13,63%.

Thionylchlorid und o-Nitrotoluidin.

Für das o-Nitrotoluidin sind mehrere Darstellungsmethoden bekannt. Die Entdecker desselben, Beilstein und Kuhlberg[1], erhielten es durch partielle Reduction von m-Dinitrotoluol in alkoholischer Lösung mittelst Schwefelamonium, eine Methode, die sich besonders zur Gewinnung in grösseren Quantitäten empfiehlt und die auch ich einschlug. Es bildet gelbe, breite monokline Nadeln, die bei 77,5° schmelzen.

10 g o-Nitrotoluidin wurden in 75 g Benzol eingetragen und dann mit etwas über 8 g Thionylchlorid versetzt — es sind dies äquimolekulare Mengen. Dabei wurde die Masse warm und verdickte sich durch Ausscheidung von

[1] Ann. Chem. Pharm. **155**, 14.

salzsaurem Salz zu einem dünnen Brei, der sich aber beim Erwärmen während zweier Stunden vollständig wieder verflüssigte, dabei lebhaft Salzsäure entwickelnd. Aus der entstandenen klaren braunen Lösung wurde nun durch Destillation auf dem Wasserbade das Benzol entfernt und dann die restirende Flüssigkeit zum Auskrystallisiren in den Exsiccator gebracht. Am andern Tage hatten sich grosse Krystallkrusten ausgeschieden, die zur Reinigung nochmals in Benzol gelöst und daraus in gelbbraunen Büscheln erhalten wurden.

Der erhaltene Körper schmilzt bei 44°, riecht schwach aromatisch, ist löslich in Benzol und Aether, wenig dagegen in Petrolaether und Ligroin, und ist durch die mit Wasser und Alkalien eintretende Zersetzung, bei welcher neben schwefliger Säure die freie Base entsteht, als Thionylamin charakterisirt.

Die Schwefelbestimmung ergab ein auf das Thionyl-CH_3 1
o-nitrotoluidin, C_6H_3 $-NO_2$ 2, stimmendes Resultat.
NSO 4

0,2755 g Subst. gaben 0,3282 g Bariumsulfat.

	Berechnet:	Gefunden:
S	16,16%	16,36 %.

Thionylchlorid und m-Nitrotoluidin.

Das m-Nitrotoluidin wurde zuerst von Beilstein und Kuhlberg[1] durch Nitriren von p-Acettoluid und Zersetzen der entstehenden Nitroacet-Verbindung mittelst Kalilauge erhalten. Es bildet kleine rothe, bei 114° schmelzende Säulen, die in Alkohol leicht, in Wasser sehr schwer löslich sind.

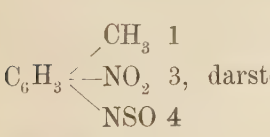
Ich stellte es mir nach dem angegebenen Verfahren her, versetzte dann 20 g davon mit 100 g Benzol und fügte

[1] Ann. Chem. Pharm. **155**, 23.

10 g Thionylchlorid hinzu. Dabei fand eine freiwillige Erwärmung und zugleich Bildung von soviel salzsaurem Salz statt, dass die Mischung sich erheblich verdickte. Beim Erwärmen auf dem Wasserbade trat jedoch innerhalb zweier Stunden unter fortwährender Entwicklung von Chlorwasserstoff wieder vollständige Lösung ein, und die Flüssigkeit nahm eine dunkle Farbe an. Ein Versuch mit einer kleinen Quantität ergab bald, dass das in Lösung befindliche Thionylamin wegen seiner Unbeständigkeit durch Auskrystallisiren nicht zu erhalten war; dabei resultirte vielmehr das an seiner rothen Farbe, dem süsslichen Geruch und dem Schmelzpunkt (114°) leicht erkennbare Nitrotoluidin. Es wurde daher zur Isolirung des Reactionsproductes das Benzol im luftverdünnten Raume auf dem Wasserbade abdestillirt, der beim Abkühlen erstarrende Rückstand zwischen Fliesspapier abgepresst und schnell in ein Gefäss gebracht, welches mit Paraffin gedichtet wurde. Auf eine weitere Reinigung des Productes musste verzichtet werden.

Auf diese Weise wurde eine gelbrothe krystallinische Masse von schwachem aromatischen Geruch erhalten. Sie schmolz bei 38—39°, löste sich leicht in Aether und Benzol, schwerer in Ligroin und Petrolaether. Von Wasser, Säuren und Akalien wird die Substanz leicht zersetzt; Wasser spaltet in der Weise, dass schweflige Säure und Nitrotoluidin entsteht, da letzteres als zu schwache Base der Bildung des schwefligsauren Salzes nicht fähig ist.

Es ist somit kein Zweifel, dass die erhaltene Verbindung das erwartete Thionyl-m-nitrotoluidin,



darstellt, wenn auch die Schwefelbestimmungen wegen nicht ganz reiner Substanz nur annähernde Werthe ergaben.

I. 0,3795 g gaben 0,4020 g Bariumsulfat.
II. 0,2130 „ „ 0,2307 „ „

Berechnet:	Gefunden:
S 16,16 %	I. 15,14 %
	II. 14,87 %.

Es sei mir nun gestattet, hier einige vergleichende Bemerkungen über die schon früher beschriebenen Thionyltoluidine und die jetzt von mir behandelten substituirten Thionyltoluidine, wie auch über die schon bekannten substituirten Thionylaniline anzufügen. Von den drei isomeren Thionyltoluidinen scheint die m-Verbindung die beständigste zu sein, da sie sich zum Theil unzersetzt mit Wasserdampf übertreiben lässt; für sich erhitzt, destillirt sie bei 220°, während die p-Verbindung bei 224° siedet und die o-Verbindung bei gewöhnlichem Druck nicht mehr unzersetzt destillirbar ist. Dass die Thionyltoluidine — und in noch höherem Grade die Thionylxylidine — beständiger sind als das Thionylanilin, ist schon früher constatirt worden. Leider ist ein bequemer Massstab für die Beständigkeit nicht gegeben; mit Sicherheit könnte man nur dann darüber urtheilen, wenn man sämmtliche Vergleichsobjecte zur directen Prüfung in Händen hätte. Da das nun meistens nicht möglich ist, so ist man auf die Benutzung der früheren Mittheilungen angewiesen. Aus den Angaben von Michaelis und Hümme[1] scheint nun so viel hervorzugehen, dass die Thionylchloraniline, die bei gewöhnlicher Temperatur noch Flüssigkeiten darstellen, nicht so leicht zersetzlich sind als die Thionylnitraniline. Aehnlich verhält es sich mit den von mir dargestellten Thionylbromtoluidinen und Thionylnitrotoluidinen, von denen die letzteren die zersetzlicheren sind. Beim Aufbewahren zerfallen sie jedoch alle nach und nach, wie an dem Geruch nach Schwefeldioxyd leicht zu bemerken ist. Auffallend unbeständig erwies sich das Thionyl-m-nitro-p-toluidin, also dasjenige, in welchem

[1] Berl. Ber. XXIV, 754.

die Nitrogruppe zur thionylirten Amidogruppe in der Orthostellung sich befindet. Nach alledem scheint — es sei dies aber nur mit Vorsicht ausgesprochen — eine gewisse Gesetzmässigkeit in der Beständigkeit der isomeren Thionylverbindungen in der Weise stattzufinden, dass diese mit der Stärke der entsprechenden Basen parallel geht. Die Orthoverbindungen liefern die unbeständigsten, die Paraverbindungen die minder leicht zersetzlichen und die Metaverbindungen schliesslich die beständigsten Thionylverbindungen.

Thionylchlorid und m-Amidobenzoesäure.

Aus den mit den Amidophenolen gemachten Erfahrungen war schon zu schliessen, dass eine Thionylverbindung der genannten Säure nicht zu erhalten sein würde, was sich in der That auch beim Versuche herausstellte, immerhin aber sind die erhaltenen Resultate interessant genug, dass sie hier besprochen zu werden verdienen.

12 g (1 Mol.) Thionylchlorid versetzte ich mit 50 g Benzol und trug in dieses Gemisch 13,5 g (1 Mol.) fein gepulverte m-Amidobenzoesäure ein. Das Eintreten einer Reaction war nicht zu constatiren. Ich erhitzte deshalb auf dem Wasserbade und konnte nun während 2—3 Stunden eine periodische und nur mässige Entwicklung von Salzsäure bemerken. Nachdem die Erwärmung noch 5 Stunden gedauert hatte, beendigte ich den Versuch. Die Flüssigkeit war etwas gelb gefärbt, während der am Boden des Gefässes befindliche feste Theil wie unveränderte Amidobenzoesäure aussah. Dass er aber nicht blos solche war, sollte sich bald erweisen, da er, auch nachdem er sorgfältig mit Benzol ausgewaschen und somit alles Thionylchlorid entfernt war, immer noch Chlor enthielt. Es lag nun nahe, das Vorhandensein von salzsaurer m-Amidobenzoesäure zu vermuthen; als jedoch versucht wurde die pulverige Masse aus heissem Wasser umzukrystallisiren, stellte sich heraus, dass ein kleiner Theil

(2.5 g von 11 g) darin vollständig unlöslich war, während der lösliche sich als ein Gemisch von m-Amidobenzoesäure und deren salzsaurem Salz erwies. Der unlösliche Körper, ein grauweisses Pulver, zeigte sich ferner in einer ganzen Reihe anderer Flüssigkeiten unlöslich, blieb mit conc. Salzsäure und Salpetersäure unverändert und löste sich in conc. Kalilauge erst nach längerem Kochen, leichter dagegen in conc. Schwefelsäure, aus welcher er beim Verdünnen mit Wasser unverändert ausfiel. An diesen charakteristischen Eigenschaften liess er sich bald als ein bereits von Harbordt[1] dargestelltes Anhydrid der m-Amidobenzoesäure, dem die Formel $NH_2.C_6H_4.CO.NH.C_6H_4.COOH$ zugeschrieben wird, erkennen, welches jener neben salzsaurer Amidobenzoesäure bei der Einwirkung von trockner Salzsäure auf m-Amidobenzoesäure bei einer Temperatur von 200° erhielt.

Das gelb gefärbte Benzol, welches vom festen Theil abgegossen war und noch unverbrauchtes Thionylchlorid enthielt, schied schon beim Filtriren und noch mehr beim Verdunsten ein weisses krystallinisches Pulver ab, das etwa 3—4 g betrug und sich leicht ebenfalls als das erwähnte Anhydrid kennzeichnete. Da dieses Anhydrid als solches in Benzol unlöslich ist, so muss man wohl annehmen, dass in der Lösung ursprünglich die Thionylverbindung desselben, von welcher gleich die Rede sein wird, vorhanden war, die sich dann aber bald zersetzte.

Die Wirkungsweise des Thionylchlorids war also im vorliegenden Falle nicht eine solche, dass sich die Thionylaminverbindung der Säure gebildet hätte, auch nicht eine derartige, dass — wie nach Erfahrungen von Heumann und Köchlin[2] vermuthet werden konnte — das Säurechlorid entstanden wäre, sondern sie war einfach wasserabspaltend, wie auch nach Harbordt das Salzsäuregas,

---

[1] Ann. Chem. Pharm. **129**, 289.

[2] Berl. Ber. XVI, 1625.

freilich bei bedeutend höherer Temperatur, gewirkt hatte. Mit dem abgespaltenen Wasser setzt sich dann das Thionylchlorid in der bekannten Weise um, dass Schwefeldioxyd und Salzsäure entsteht, von denen die letztere partiell zur Bildung von salzsaurer Amidobenzoesäure Verwendung findet.

Bei einer Wiederholung des Versuchs, die im Uebrigen genau wie das erste Mal verlaufen war, wurde allerdings eine Thionylverbindung erhalten, aber nicht die der Säure, sondern des erwähnten Anhydrids und nur in sehr geringer Menge. Nachdem ungefähr die gleiche Zeit, wie oben angegeben, erhitzt worden war, hatte das Gefäss mehrere Tage gut verschlossen gestanden. Beim Oeffnen zeigten sich dann in dem breiigen weissen Reactionsgemisch mehrere gelbe, harte, warzenförmige Krystalle, die mechanisch ausgelesen und mit Benzol abgewaschen wurden. Sie schmolzen bei 140° und zersetzten sich leicht an der Luft. Beim Kochen mit Wasser entwickelten sie eine ziemliche Menge schwefliger Säure und gaben eine weisse krystallinische Masse, die sich als das Anhydrid erwies. Das benzolische Filtrat enthielt ebenfalls etwas von der Verbindung, zersetzte sich aber schon theilweise beim Abdampfen und in noch höherem Grade beim Stehen an der Luft.

Wegen der zu geringen Quantität konnte eine Schwefelbestimmung leider nicht ausgeführt werden, immerhin aber darf aus der charakteristischen Reaction mit Wasser geschlossen werden, dass eine Thionylverbindung und zwar eine solche vorlag, in welcher das Thionyl die zwei Wasserstoffatome der Amidgruppe ersetzte. Es ist das nicht weiter verwunderlich, da das Anhydrid ja ein indifferentes Verhalten, aber nicht den Charakter der Säure zeigt. Natürlich war auch in diesem Falle der Verlauf der Reaction ein derartiger gewesen, dass sich erst salzsaure m-Amidobenzoesäure und Anhydrid gebildet hatten und dass aus dem letzteren erst durch einen secundären Vorgang die Thionylverbindung entstand.

Erhitzt man m-Amidobenzoesäure mit Thionylchlorid im Ueberschuss ohne Zusatz eines Verdünnungsmittels, so backt sie zu einer festen braunen Masse zusammen, die ebenfalls das erwähnte Anhydrid, in unreinem Zustande, darstellt; dabei bildet sich aber das salzsaure Salz der m-Amidobenzoesäure nicht oder nur in geringen Quantitäten.

Thionylchlorid und m-Amidobenzoesäure-aethylester.

Der zu diesem Versuch erforderliche Ester war nach Angaben von Chancel[1] aus m-Nitrobenzoesäureaethylester durch Reduction mit Schwefelammonium in alkoholischer Lösung erhalten worden, dann aber nicht nach dem Verfahren obigen Autors durch wiederholtes Lösen in Alkohol und Fällen mit Wasser, sondern durch Destillation und nachheriges Behandeln mit wasserfreier Potasche gereinigt worden.

8,4 g des reines Esters löste ich in der 10fachen Menge trockenen Benzols und versetzte die Lösung mit 7 g Thionylchlorid. Die Reaction verlief genau wie bei einem glatt sich umsetzenden aromatischen Amin, indem die Flüssigkeit sich erwärmte und eine grosse Quantität salzsauren Salzes abschied, das aber beim darauf folgenden Erwärmen unter lebhafter Salzsäureentwicklung sich wieder löste. Nach zwei Stunden war dies vollständig geschehen. Beim Abdestilliren des Benzols hinterblieb ein dickliches, dunkel gefärbtes Oel, welches unter gewöhnlichem Druck nicht unzersetzt siedete, im Vacuum dagegen leicht überging.

Das Destillat stellt ein gelbes leichtflüssiges Oel dar, das bei 105 mm Druck bei 195° siedet, an der Luft durch Bildung des Sulfits sich etwas trübt, im Uebrigen aber ziemlich beständig ist. Es besitzt einen stechenden Geruch

[1] Compt. rend. XXX, 751.

und lässt sich mit Benzol, Aether, Ligroin und Petroläther mischen. In kaltem Wasser löst es sich nach einiger Zeit fast vollständig zum schwefligsauren Salz des Amidoesters; ähnlich wirken Säuren, während heisses Wasser grosse Mengen Schwefeldioxyd abspaltet und Alkalien die bekannte Zersetzung in schwefligsaures Alkali und die Base, also den Amidoester, verursachen. Das ganze Verhalten des erhaltenen Products zeigt also, dass eine Thionylaminverbindung vorliegt; dem entsprechend ergab die Schwefelbestimmung folgende zur Formel $C_6H_4NSO.COOC_2H_5$ stimmende Zahlen:

0,4655 g Subst. gaben 0,5177 g Bariumsulfat.

	Berechnet:	Gefunden:
S	15,16 %	15,27 %.

Thionylchlorid und m-Amidobenzoesäuremethylester.

Da vermuthet werden konnte, dass aus dem Methylester der m-Amidobenzoesäure eine feste Thionylverbindung zu erhalten sein würde, so wurde auch mit diesem Ester ein Versuch ausgeführt. Ich stellte mir denselben in ganz analoger Weise wie den Aethylester her und erhielt bei der Destillation ein bei ungefähr 260° siedendes reines Product.

Wie beim vorigen Versuch wurden auch hier gleiche Moleküle angewendet. Ich vermischte 15 g des Esters mit der 8fachen Menge Benzol, was glatt von statten ging, und fügte dann 12 g Thionylchlorid hinzu. Unter ganz denselben Erscheinungen, wie sie vorhin ausführlich beschrieben wurden, bildete sich beim späteren Erwärmen eine vollständig klare hellbraune Lösung, die nach dem Abdestilliren des Benzols ein dickes dunkles Oel lieferte. Als letzteres nun unter Anwendung eines Capillarrohres im Vacuum destillirt wurde, ging bei einem Druck von 90—100 mm und einer Temperatur von 212° ein gelbes Oel über, von etwas dickerer Consistenz als die vorhin

besprochene analoge Verbindung des Aethylesters, welches kurze Zeit darauf zu einer harten, gelben, krystallinischen Masse erstarrte.

Der Geruch derselben ist stechend und erinnert zugleich an den des Amidosäureesters, der Schmelzpunkt liegt bei 57°. Die Verbindung löst sich leicht in Benzol und Aether, schwerer in Petrolaether und Ligroin. Mit Wasser ist sie ziemlich beständig, entwickelt aber beim Erhitzen damit schweflige Säure.

0,2860 g Subst. gaben 0,3410 g Bariumsulfat.

	Berechnet:	Gefunden:
S	16,21 %	16,37 %.

Es ist somit die Thionylverbindung

$$C_6H_4\begin{cases} N:SO \\ COOCH_3. \end{cases}$$

II.

Ueber die Einwirkung von Thionylchlorid auf Säureamide.

Nachdem die eben besprochenen Versuche ergeben hatten, dass die m-Amidobenzoesäure als solche die Thionylverbindung nicht zu liefern vermag, dagegen wohl das Anhydrid, welches ja einen sauren Charakter nicht besitzt, noch viel leichter aber — eben so bequem als die primären aromatischen Monamine — die Ester der Amidobenzoesäure, lag es nahe, auch einen Versuch mit dem m-Amidobenzamid, $C_6H_4 < \begin{matrix} NH_2 \\ CONH_2 \end{matrix}$, anzustellen. Da in diesem Körper die saure Natur des Carbonyls durch die damit verbundene Amidgruppe mehr als aufgehoben ist, so war dadurch Aussicht auf Erfolg gegeben. Ich stellte mir daher nach Angaben von Chancel[1] zunächst aus dem Aethylester der m-Nitrobenzoesäure durch Einwirkung von Ammoniak das m-Nitrobenzamid und daraus durch Reduction mit Schwefelammonium das m-Amidobenzamid her. Dieses Präparat wurde dann noch durch längeres Erhitzen auf 120° vom Krystallwasser befreit und folgende Versuche damit angestellt.

Thionylchlorid und m-Amidobenzamid.

5 g (1 Mol.) entwässertes, fein gepulvertes m-Amidobenzamid wurden mit 30 g Benzol versetzt und 5 g (1 Mol.)

[1] Jahresbericht für Chemie **1849**, 327.

Thionylchlorid hinzugefügt. Dabei schien eine geringe Einwirkung stattzufinden, indem sich die Masse schwach erwärmte und etwas Salzsäure entwich; wahrscheinlich aber war das Amidoamid nicht ganz wasserfrei und hierdurch eine geringe Zersetzung des Thionylchlorids verursacht, denn als später mehrere Stunden hindurch erhitzt wurde, war eine Entwicklung von Salzsäure kaum zu bemerken. Nach Beendigung des Versuchs sah die feste pulverförmige Masse unverändert aus, die Flüssigkeit war schwach gelb gefärbt und hinterliess beim Verdunsten eine unerhebliche Quantität salzsaures m-Amidobenzamid. Die feste Masse — durch Waschen mit Benzol gereinigt — löste sich leicht ohne Entwicklung von Schwefeldioxyd in heissem Wasser, ein Zeichen, dass keine Thionylverbindung darin enthalten war. Beim Stehen dieser Lösung schieden sich zunächst gelbe Krystalle ab, die an ihrer charakteristischen Form und am Schmelzpunkt (75°) leicht als m-Amidobenzamid erkannt wurden, später erfolgte eine Ausscheidung von röthlich gefärbten Nadeln und Krystallkrusten, die sich als chlorhaltig erwiesen und mit dem zum Vergleich hergestellten salzsauren m-Amidobenzamid identificiren liessen. Sie stimmten damit in der Krystallform, dem eigenthümlichen Geschmack und, nachdem sie durch zweimaliges Lösen in Alkohol und Ausfällen mit Aether gereinigt waren, wobei zugleich die röthliche Färbung verschwand, auch im Schmelzpunkt (238°) überein.

Aus Vorstehendem ergiebt sich, dass sich eine Thionylverbindung nicht gebildet hatte; neben unverändertem Amid war nur salzsaures Amid erhalten worden. Dass übrigens unter gewissen Verhältnissen die Thionylverbindung zu entstehen vermag, dafür scheint folgender Versuch zu sprechen.

Erhitzt man wasserfreies m-Amidobenzamid mit einem Ueberschuss von Thionylchlorid, ohne Anwendung eines Verdünnungsmittels, so färbt es sich unter Entwicklung

von viel Salzsäure roth, löst sich dann theilweise, und schliesslich entsteht ein blauvioletter Farbstoff, der in Essigsäure sich löst und beim Verdünnen mit Wasser wieder ausfällt. Höchst wahrscheinlich entspricht dieser Farbstoff denen, welche man aus primären aromatischen Monaminen durch Erwärmen mit blossem Thionylchlorid erhält und deren Bildung vielleicht durch die Einwirkung der entstandenen Thionylamine auf die noch unveränderten Amine zu erklären ist.

Trotz dieses negativen Erfolgs dehnte ich nun die Untersuchungen auch auf einige andere Säureamide aus, da insbesondere ein Vorversuch mit Benzamid eine deutliche Reaction wahrnehmen liess, und gelangte dabei zu interessanten Resultaten.

Thionylchlorid und Benzamid.

10 g (1 Mol.) fein gepulvertes Benzamid wurden in 50 g Benzol eingetragen und das Gemisch tüchtig geschüttelt, wobei eine theilweise Lösung stattfand. Als ich dann zu der durch Absitzen wieder klar gewordenen Flüssigkeit die entsprechende Menge (10 g) Thionylchlorid zufügte, konnte ich die Ausscheidung eines leichten weissen Körpers, dessen Krystalle längere Zeit in der Flüssigkeit suspendirt blieben, bemerken. Beim darauf folgenden Erwärmen löste sich derselbe jedoch bald wieder und zugleich begann eine rege Entwicklung von Chlorwasserstoff, die schon nach einer Stunde vorüber war. Abgesehen von einer geringen Menge gelblichen Harzes, das sich am Boden des Gefässes fest angesetzt hatte, war nun alles im Benzol gelöst. Beim Oeffnen des Kolbens machte sich ein starker Geruch nach Bittermandelöl, der zugleich etwas Stechendes hatte, bemerkbar. Um das erhaltene Product rein zu gewinnen, wurde nun zunächst das Benzol und etwas unverändertes Thionylchlorid im Wasserbade abdestillirt; beim weiteren Erhitzen ging bei etwa 190° unter fortwährender Abgabe von Salzsäuredämpfen eine farblose

klare Flüssigkeit von Benzaldehyd-Geruch über, die am Siedepunkt und den sonstigen Eigenschaften leicht als Benzonitril erkannt wurde. Die Ausbeute betrug über 80 %.

Zum weiteren Nachweis des Benzonitrils wurde die Kolbe-Müller'sche Reaction benutzt, die in diesem Falle Ammoniak und Benzoesäure ergeben musste. Eine kleine Menge der erhaltenen Flüssigkeit wurde zu dem Zweck mit Natronlauge am Rückflusskühler erhitzt und so unter Entwicklung von viel Ammoniak eine klare Lösung erhalten, aus welcher durch Zusatz von Schwefelsäure feine weisse Krystalle abgeschieden wurden, die dann gewaschen und sublimirt wurden, bei letzterer Operation den zum Husten reizenden Geruch von Benzoesäure zeigten und sich als solche auch durch den Schmelzpunkt (120°) charakterisiren liessen.

Es ist somit kein Zweifel, dass die erhaltene Flüssigkeit in der That Benzonitril ist, und da dieses sich nur durch Austritt eines Moleküls Wasser aus dem Molekül Benzamid gebildet haben kann, so ist auch hier die Wirkung des Thionylchlorids eine nur wasserabspaltende gewesen. Da ferner Wasser mit Thionylchlorid sich in der bekannten Weise in SO_2 und 2 HCl umsetzt, so müssen neben der Salzsäure auch beträchtliche Quantitäten von schwefliger Säure frei geworden sein. Bei Versuchen, dieselbe besonders nachzuweisen, erwies es sich als sehr misslich, dass fortwährend mit den Gasen auch kleine Mengen von Thionylchlorid entwichen, welches natürlich bei seiner grossen Zersetzlichkeit eine Probe auf schweflige Säure illusorisch machte. Nun ist freilich nicht anzunehmen, dass die Umsetzung einfach nach der Gleichung:

$$C_6H_5CONH_2 + SOCl_2 = C_6H_5CN + SO_2 + 2\,HCl$$

stattgefunden hätte, sondern es ist nach der Analogie der Einwirkung von Phosphorpentachlorid auf Säureamide viel eher wahrscheinlich, dass auch hier das Amidchlorid

$C_6H_5CCl_2NH_2$ als intermediäres Product sich gebildet hat, und dass dieses erst beim Erhitzen durch Abgabe von 2HCl in das Cyanid überging. Dafür spricht einmal der Umstand, dass beim Zusatz des Thionylchlorids zur Benzamidlösung ein krystallinischer weisser Körper — wahrscheinlich das Amidchlorid, welches nur theilweise in Benzol löslich ist — ausgeschieden wurde, und ferner, dass erst noch bei der Rectification des Rohproducts grössere Mengen von Salzsäure abgegeben wurden, ein Zeichen, dass die Reaction erst hierbei sich vollendete.

Es sei schliesslich noch bemerkt, dass Benzamid mit unverdünntem Thionylchlorid in derselben Weise, nur nicht so schnell und glatt, reagirt, auch ist das Ende der Wirkung nicht so bequem zu beobachten, als wenn man Benzol als Lösungsmittel hinzufügt.

Um zu constatiren, ob auch substituirte Benzamide im Allgemeinen der besprochenen Reaction fähig sind — für m-Amidobenzamid ist ja schon das Gegentheil nachgewiesen worden — wurden nun Versuche mit dem bei der Darstellung von m-Amidobenzamid als Uebergangsproduct erhaltenen m-Nitrobenzamid angestellt.

Thionylchlorid und m-Nitrobenzamid.

5,5 g trocknes m-Nitrobenzamid versetzte ich mit 20 g Benzol, worin es sich beim Schütteln etwas löste, und fügte 4 g Thionylchlorid hinzu; die angewandten Mengen entsprechen molekularen Verhältnissen. Auch hier war die Ausscheidung einer krystallinischen Masse aus der Benzollösung zu beobachten, zugleich erwärmte sich die letztere und entwickelte grosse Mengen von Salzsäure. Als dann erhitzt wurde, nahm die Gasentwicklung ihren Fortgang, bis nach etwa 2 Stunden vollständige Lösung des Niederschlags eingetreten war. Aus der Flüssigkeit schied sich beim Abdunsten zunächst etwas unverändertes Amid aus (Schmelzpunkt 140°), darauf eine kleinere Menge m-Nitrobenzonitril (Schmelzp. 117°) und schliesslich ein

Gemisch beider, das bei 80—100° schmolz und sich nur schwierig durch wiederholtes Umkrystallisiren aus Alkohol trennen liess.

In der Absicht, eine möglichst quantitative Umsetzung zu erreichen, wurde der Versuch, aber diesmal mit Fortlassung des Benzols, wiederholt. Beim Vermischen beider Agentien (10 g Amid und 8 g $SOCl_2$) fand zunächst eine einmalige heftige Einwirkung statt, unter starkem Aufschäumen und Freiwerden von Salzsäure und Schwefeldioxyd. Es wurden dann noch einige Gramm Thionylchlorid zugesetzt und auf dem Wasserbade erwärmt, worauf sofort die Entwicklung der Gase in regelmässigem Strome begann. Als letztere nach 8—10 Stunden vollständig zu Ende war, hatte sich alles im überschüssigen Thionylchlorid gelöst, beim Erkalten aber erstarrte die ganze Masse zu einem dicken Krystallbrei. Die Krystalle, die schon im unreinen Zustande bei 112° schmolzen, wurden aus heissem Wasser in den charakteristischen Nadeln des m-Nitrobenzonitrils erhalten und zeigten den richtigen Schmelzpunkt von 117°. Die Ausbeute betrug in diesem Falle etwa 80—90 % der theoretischen.

Weitere Beweise für die allgemeinere Gültigkeit der Reaction lieferten die Versuche mit zwei Säureamiden der Fettreihe, dem Acetamid und dem Propionamid, worüber ich im Folgenden berichte.

Thionylchlorid und Acetamid.

Angewandte Mengen: 5 g Acetamid, 10 g Thionylchlorid und 50 g Benzol. Es ist, wie hier gleich bemerkt sein soll, rathsam, eine solche Quantität Benzol anzuwenden, dass das entstehende Nitril sich darin zu lösen vermag; man hat deshalb, wenn man bemerkt, dass keine Gasentwicklung mehr stattfindet und das suspendirte Amid, ohne sich zu lösen, sich gelb oder dunkel färbt, noch etwas Benzol hinzuzufügen, andernfalls finden Nebenreactionen statt, die das Resultat wesentlich beeinträchtigen.

Im vorliegenden Fall war die 10fache Menge Benzol erforderlich. Beim Zusatz des Thionylchlorids schied sich auch hier ein weisser krystallinischer Körper aus, der wahrscheinlich das intermediäre Amidchlorid darstellte. Um die Reaction, welche grosse Mengen von HCl und SO_2 lieferte, zu Ende zu führen, war es nöthig, einige Stunden hindurch auf dem Wasserbade zu erwärmen. Leider gelang es nicht, aus der resultirenden Lösung das Acetonitril zu isoliren, da dasselbe bei 81,5°, also fast bei gleicher Temperatur wie das Benzol, siedet und beim Destilliren beide Flüssigkeiten gemischt übergingen. Ich musste mich daher damit begnügen, das erhaltene Nitril in essigsaures Salz überzuführen und in letzterem die Essigsäure nachzuweisen. In der That erhielt ich bei langem Kochen mit alkoholischem Kali unter Entwicklung von Ammoniak eine Salzlösung, aus welcher sich nach dem Abdestilliren des Benzols und Alkohols und nach Zusatz von Wasser und verdünnter Schwefelsäure durch Wasserdämpfe Essigsäure in beträchtlichen Quantitäten übertreiben liess. Dieselbe wurde dann mittelst der Eisenacetat- und der Essigaether-Probe noch genauer nachgewiesen.

War somit die Bildung des Acetonitrils schon auf diese Weise constatirt, so gelang es doch später, dasselbe direct, wenn auch nicht in glatter Reaction, zu erhalten, als von der Verwendung von Benzol abgesehen wurde. Bei der Ausführung dieses Versuchs trat zunächst eine heftige einmalige Wirkung ein, dann aber, beim Erwärmen, verlief die Reaction unter Entbindung von grossen Mengen der gasförmigen Säuren äusserst langsam. Nach etwa 10 Stunden war die Reactionsmasse bis auf eine verhältnissmässig beträchliche Quantität eines harzigen Rückstandes in eine dunkle Flüssigkeit verwandelt, welche abgegossen wurde und beim Destilliren fast vollständig und wasserhell bei 82° überging. Das Destillat zeigte alle Eigenschaften des Acetonitrils, brannte mit violetter Flamme und löste sich in Wasser, woraus es durch Salze wieder

ausgeschieden werden konnte; es ist somit als solches identificirt. Die erhaltene Menge betrug die Hälfte des angewandten Amids.

Thionylchlorid und Propionamid.

10 g getrocknetes, fein zerriebenes Propionamid wurden in 50 g Benzol eingetragen, lösten sich jedoch darin nur zum Theil. Beim Zusatz der berechneten Menge Thionylchlorid (18 g) zerging das ungelöste Amid zu einer halbflüssigen Masse, während sich zugleich aus der Lösung ein weisser krystallinischer, lose zusammengeballter Körper — vielleicht das Amidchlorid — ausschied. Die Reaction verlief im Uebrigen wie im vorigen Falle und war nach etwa 2 Stunden zu Ende. Leider gelang bei der Destillation der erhaltenen Lösung auch hier die Trennung des entstandenen Nitrils vom Benzol nicht wegen zu geringer Differenz der Siedetemperaturen. Ich war daher auf die Ueberführung des Nitrils in Propionsäure angewiesen, um den Nachweis seiner Entstehung zu erbringen. Wenn auch die Umwandlung bedeutend langsamer verlief als im vorigen Falle — es musste 8 Tage lang mit alkoholischem Kali gekocht werden — so entsprach doch das Resultat den Erwartungen, da beim Destilliren mit Wasserdampf in der That Propionsäure überging, die dann durch Darstellung des Bariumsalzes genauer charakterisirt wurde.

Da das Propionitril bei dem eben mitgetheilten Versuche nicht hatte isolirt werden können, so verzichtete ich bei einer Wiederholung auf die Anwendung von Benzol und erzielte auf die Weise den gewünschten Erfolg.

Die angewandten 6 g Propionamid lösten sich fast vollständig in 12 g Thionylchlorid, wobei die Masse unter momentaner lebhafter Reaction sich stark erwärmte. Beim Erhitzen fand dann etwa eine Stunde lang eine continuirliche Entwicklung der sauren Gase statt, und die Flüssigkeit wurde schnell grün, darauf braun. Trotzdem nun bald der Gasstrom unregelmässig wurde, erhitzte ich

im Ganzen 8—10 Stunden, um eine möglichst vollständige Umsetzung herbeizuführen. Die so erhaltene dunkel gefärbte, aetherisch riechende Flüssigkeit wurde nun vom Rückstande abgegossen und destillirt, wobei fast das ganze Quantum bei der Siedetemperatur des Propionitrils (98°) hell und klar überging. Auch die sonstigen Eigenschaften, der Geruch, die Löslichkeit in Wasser etc. bewiesen, dass Propionitril erhalten worden war. Die Ausbeute betrug auch hier etwa die Hälfte des angewandten Amids.

Die besprochene Reaction, deren allgemeinere Anwendbarkeit durch die angeführten Versuche zur Genüge dargethan ist, lässt sich nun kurz folgendermassen präcisiren:

> Säureamiden gegenüber wirkt Thionylchlorid wasserabspaltend unter Bildung der Säurenitrile, zugleich aber (ähnlich wie Phosphorpentachlorid) unter intermediärer Bildung von Amidchloriden.

Die Reaction hat ausser dem theoretischen auch ein gewisses praktisches Interesse. Sie empfiehlt sich nämlich besonders aus dem Grunde, weil man ausser dem gasförmig entweichenden Chlorwasserstoff und Schwefeldioxyd kein Nebenproduct erhält, als bequeme Darstellungsmethode der Nitrile. Für die Herstellung grösserer Quantitäten wird man sie freilich — wenigstens so lange das Thionylchlorid noch hoch im Preise steht — kaum benutzen, wohl aber ist sie sehr vortheilhaft, wenn man kleinere Mengen von Nitrilen auf schnellem, einfachem Wege aus den Säureamiden herstellen will. Man hat, wenn die Reaction zu Ende ist, event. nur nöthig das als Verdünnungsmittel angewandte Benzol abzudestilliren, um in zunächst unreinem Zustande das Nitril zu erhalten, welches dann den jeweiligen Reinigungsmethoden, wie Destilliren, Umkrystallisiren etc., unterzogen werden kann. Ob Benzol oder ein anderes Lösungsmittel überhaupt anzuwenden ist, darüber werden in jedem einzelnen Falle Gründe der Zweckmässigkeit zu entscheiden haben, im

Allgemeinen dürfte sich die Anwendung wohl empfehlen, da dann die vollständige Umsetzung schneller vor sich geht.

Bei dieser Gelegenheit möchte ich übrigens noch darauf aufmerksam machen, dass die Heumann-Köchlin'sche Reaction[1] der Einwirkung von Thionylchlorid auf organische Säuren aus ähnlichen Gründen, wie oben angegeben sind, und unter ähnlichen Verhältnissen als Darstellungsmethode von Säurechloriden beachtet zu werden verdient.

Zum Schluss will ich noch einige Versuche über die Einwirkung von Thionylchlorid auf Guanidin und Harnstoff mittheilen, obgleich dieselben zu keinen positiven Resultaten geführt haben.

Wenn man feingepulvertes, trocknes, salzsaures Guanidin mit der bimolekularen Menge Thionylchlorid unter Zusatz des gleichen Volumens Benzol vermischt und auf dem Wasserbade erwärmt, so wandelt es sich allmählich unter unregelmässiger Entwicklung von Salzsäure in einen gelbrothen krystallinischen Körper um, während die Flüssigkeit eine rothbraune Farbe annimmt. Doch verläuft die Reaction bei Weitem nicht so glatt als bei der Bildung von Thionylaminen im Allgemeinen, auch tritt die Gasentwicklung, besonders zuletzt, nur periodisch auf, so dass ein eigentliches Ende der Reaction nicht zu beobachten ist. In einem besonderen Falle, wo 20 g Guanidinsalz und 48 g Thionylchlorid angewendet waren, wurde 10—15 Stunden erwärmt, und als dann keine sichtliche Veränderung mehr stattfand, der Versuch beendigt. Der entstandene gelbrothe Körper, der sich an feuchter Luft ausserordentlich leicht zersetzte, wurde in einer besonderen Vorrichtung, die den Abschluss der Luft gestattete, von der benzolischen Flüssigkeit durch Filtriren getrennt, mit getrocknetem Benzol gewaschen und schliesslich mittelst eines trocknen Luftstromes von anhängender Flüssigkeit befreit.

[1] Berl. Ber. XI, 1407.

An feuchter Luft ging der Körper schon in ganz kurzer Zeit unter Abgabe von schwefliger Säure in eine weisse Substanz über, die schliesslich zerfloss und sich als salzsaures Guanidin erwies, wodurch der Beweis erbracht ist, dass in dem ursprünglichen Product eine Thionylaminverbindung des Guanidins vorlag. Leider blieben alle Versuche, dasselbe zu reinigen, ohne Erfolg, da sich kein Lösungsmittel auffinden liess, aus welchem es hätte umkrystallisirt werden können. Aether, absoluter Alkohol, Benzol, Petroläther, Schwefelkohlenstoff, Chloroform, Xylol, Cumol etc. erwiesen sich alle als unwirksam, nur in Eisessig löste es sich beim schwachen Erwärmen mit gelber Farbe, aber bald darauf fand Zersetzung statt.

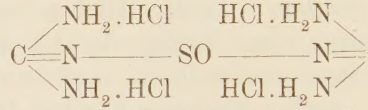
Die Analyse war mit ganz ausserordentlichen Schwierigkeiten verknüpft, weil der Körper schon während des Wägens und anderer unumgänglicher Manipulationen sich theilweise zersetzte. Da noch dazu kommt, dass die Substanz im unreinen Zustand analysirt werden musste, so können die erhaltenen Zahlen nicht als massgebend angesehen werden; letztere sind vielleicht nur insofern von einigem Werth, als sie das Verhältniss des Chlorgehalts zum Schwefelgehalt annähernd darstellen werden.

Es ergaben sich folgende Resultate:

0,2060 g Subst. gaben 0,2968 g Chlorsilber = 35,67 % Cl.
0,2114 „ „ „ 0,3125 „ „ = 36,56 „ „.
0,1101 „ „ „ 0,0583 g Bariumsulfat = 7,20 % S.
0,2197 „ „ „ 0,1076 „ „ = 6,72 „ „.
0,4647 „ „ „ 0,2423 „ „ = 7,16 „ „.

Wie kaum anders zu erwarten war, stimmen die erhaltenen Zahlen zu keiner einfachen Formel. Da eine Verbindung $C\begin{smallmatrix}NH_2\\=NH\\NSO\end{smallmatrix}.HCl$ 22,6 % S und 25,1 % Cl, eine solche von der Formel $C\begin{smallmatrix}NH_2\\=NH\\NSO\end{smallmatrix}.2HCl$ 18 % S und nahe

an 40% Cl enthalten müsste, so ist wohl anzunehmen, dass die vorliegende Verbindung durch Zusammentreten mehrerer Guanidinmoleküle entstanden ist, und es wäre schon möglich, dass ein Körper von etwa folgender Constitution vorläge:



wenngleich dafür 10,3% Schwefel und 45,81% Chlor erforderlich wären.

Aus freiem Guanidin, wie auch aus dem Carbonat $(CH_5N_3)_2.H_2CO_3$ — im letzteren Falle unter Anwendung einer grösseren Quantität Thionylchlorid, da das im Carbonat enthaltene Wasser zersetzt werden musste, wobei zugleich die Kohlensäure frei wird — wurden auf die gleiche Weise ebenfalls gelbe krystallinische Körper erhalten, die dem eben besprochenen in allen ihren Eigenschaften sehr ähnlich sind.

Die Analysen, für welche im Uebrigen das vorhin Gesagte gilt, da diese Körper ebenfalls im unreinen Zustande untersucht werden mussten, führten zu folgenden Zahlen:

I. Aus Guanidin erhaltener Körper.

0,2006 g Subst. gaben 0,2130 g Chlorsilber = 26,26% Cl.
0,4110 „ „ „ 0,2510 „ Bariumsulfat = 8,39% S.

II. Aus Guanidincarbonat erhaltener Körper.

0,1966 g Subst. gaben 0,2286 g Chlorsilber = 28,75% Cl.
0,4815 „ „ „ 0,2892 „ Bariumsulfat = 8,25% S.

Wie man sieht, stimmen die erhaltenen Werthe in anbetracht der Verhältnisse leidlich mit einander, so dass, zugleich in Rücksicht auf die sonstige Uebereinstimmung, die Identität dieser beiden Körper wohl nicht zu bezweifeln ist.

Auch Harnstoff scheint mit Thionylchlorid bei Zusatz von Benzol ein ähnliches Product zu liefern; es stellt eine gelbe Masse von wachsartiger Consistenz dar, unlöslich in den oben genannten Lösungsmitteln, an der Luft unter Abgabe von Schwefeldioxyd sich zersetzend.

Vorliegende Arbeit wurde auf Veranlassung des Herrn Professor Dr. A. Michaelis im chemischen Laboratorium der Landes-Universität zu Rostock ausgeführt.

Für seinen fördernden Rath, den mir derselbe, mein hochverehrter Lehrer, gar oftmals zu Theil werden liess, sage ich ihm hierdurch meinen pflichtschuldigen Dank.